

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 686 610

(21) N° d'enregistrement national : 92 00831

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 08 G 77/26, 77/458, 77/445, A 01 N 25/00//C 09 D  
5/14

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27.01.92.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : GROUPEMENT D'INTERET PUBLIC  
THERAPEUTIQUES SUBSTITUTIVES — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 30.07.93 Bulletin 93/30.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : Le rapport de recherche n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

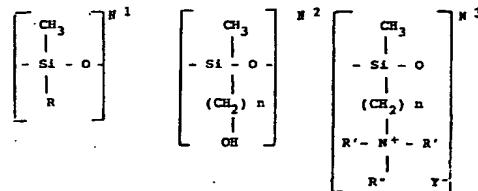
(72) Inventeur(s) : Sauvet Georges, Héliary Gérard et  
Hazziza-Laskan Judith.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Wagret F.

(54) Polysiloxanes fonctionnels pour la réalisation de résines à propriétés biocides permanentes et procédé de  
fabrication de ces composés.

(57) Nouveau copolymère propre à apporter à une résine  
de base des propriétés biocides et caractérisé par la  
formule suivante:



d'allyloxytriméthylsilane en vue de l'introduction future de la  
fonction alcool ramifié et de dialkylallylamine en vue de l'in-  
troduction d'une fonction amine tertiaire apte à permettre la  
mise en place de la fonction ammonium quaternaire ulté-  
rieure.

dans laquelle R est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

R' est un alkyle à nombre de C inférieur à 6.

R'' est un alkyle à nombre de C compris entre 6 et 18.

Y est un halogène.

n est égal ou supérieur à 2.

N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup> représentent les pourcentages de chacun des  
groupements et N<sup>1</sup> est de préférence compris entre 10 et  
90%, N<sup>2</sup> est compris entre 1 et 25%, N<sup>3</sup> est compris entre 3  
et 50%.

Le composé est préparé à partir d'un copolymère de  
base constitué de poly(diméthylsiloxane-co-  
méthylhydrosiloxane) recevant l'addition par hydrosilylation

FR 2 686 610 - A1



La présente invention concerne le domaine des additifs pour résines apportant à une résine de base des propriétés bactériostatiques ou bactéricides.

L'invention permet, par la mise en œuvre de ce procédé nouveau ci-après décrit et revendiqué, la préparation de tels additifs également nouveaux par eux-mêmes dans leur structure et leurs propriétés fonctionnelles.

La présente invention concerne de nouveaux composés réactifs, propres à entrer dans la constitution de résines synthétiques utilisables sous forme de films, de liants ou de matières moulables, et apportant à ces résines des propriétés biocides de longue durée, sans relargage de produits toxiques dans le milieu environnant.

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de protéger les résines de synthèse contre la prolifération des microorganismes, tels que bactéries, champignons, algues et moisissures, susceptibles de nuire à leurs propriétés. La croissance de ces microorganismes à la surface des résines modifie leur aspect de surface, entraîne des odeurs désagréables et peut même altérer leurs propriétés mécaniques et conduire à une dégradation. Elle constitue éventuellement un risque de pollution et une menace pour la santé des organismes supérieurs amenés à entrer en contact avec le matériau (hommes, animaux ou végétaux).

Pour certaines applications, notamment dans le domaine des revêtements protecteurs (peintures et vernis) utilisés dans des locaux sanitaires (hôpitaux, infirmeries, dispensaires, crèches) ou relevant de l'industrie agro-alimentaire, le non-développement de microorganismes pathogènes est une condition essentielle. Dans des applications comme les revêtements muraux extérieurs, c'est surtout la lutte contre le développement des moisissures et lichens qui est importante. Enfin dans le domaine des revêtements immergés tels que les peintures marines, il est connu que le dépôt des organismes marins supérieurs (algues et coquillages) est précédé par une colonisation bactérienne et qu'il est efficace, pour stopper les salissures (ou "macro-fouling"), d'empêcher le développement des microorganismes.

Les moyens mis en œuvre, dans l'état actuel de l'art, pour lutter contre le développement des microorganismes à la surface des matériaux organiques de synthèse consistent à additionner des produits toxiques envers les dits organismes (bactéricides, fongicides, algicides, etc.). Le plus souvent, ces additifs sont simplement mélangés à la formulation et exercent leur action par diffusion lente dans le milieu extérieur, ce qui entraîne une pollution de l'environnement et une perte plus ou moins rapide de l'activité.

Un progrès a consisté à fixer le composé biocide sur un polymère par une liaison fragile (une liaison sensible à l'hydrolyse, par exemple). Cette technique permet un meilleur contrôle de la vitesse de relargage du biocide. Malgré tout, l'activité biocide a un caractère temporaire, puisqu'il y a un épuisement progressif du principe actif dans le polymère. Les risques de pollution sont diminués, mais ne sont pas complètement éliminés. Un exemple classique de composés utilisant cette technique est fourni par les copolymères à base d'acrylates de tributylétain ou

d'acrylates de dérivés phénoliques, utilisés comme liants pour peintures marines "antifouling". Un autre exemple est celui du chlorure de triméthoxysilyl-3 propyl-diméthyoctadécylammonium (commercialisé par Dow Corning sous le nom de "Sylgard") qui est incorporé dans des mousse de polyuréthane par l'intermédiaire de liaisons Si-O-C facilement hydrolysables.

Récemment il a été proposé de fixer sur un polymère des groupements biocides de la famille des sels d'ammonium quaternaire par une liaison covalente non hydrolysable. On peut citer le brevet européen demandé 0 270 465 qui concerne la modification chimique de résines vinyliques chlorées et le brevet français demandé 2 648 676 qui concerne la modification chimique de polybutadiènes hydroxytéchéliques.

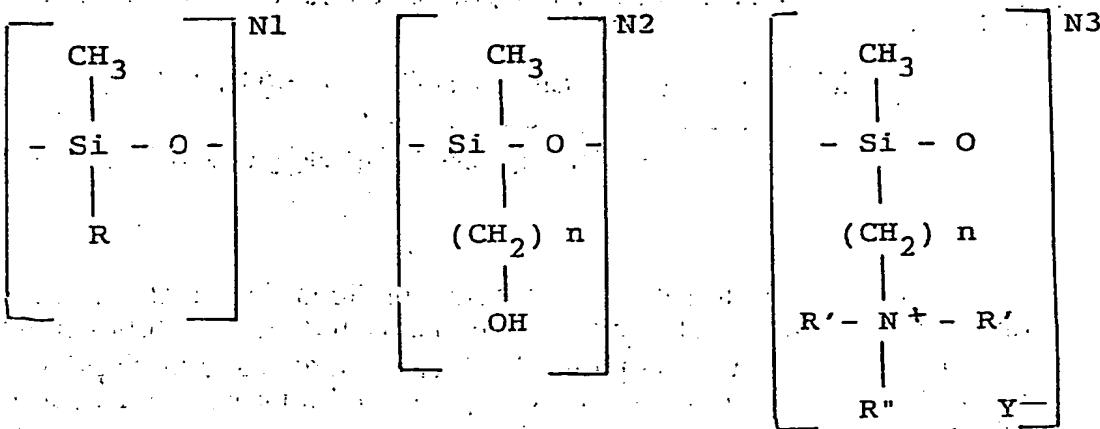
La présente invention vise à la préparation de polymères multifonctionnels appartenant à la famille des polysiloxanes. Ce sont des composés qui possèdent à la fois des fonctions hydroxyles réactives permettant leur incorporation facile dans un grand nombre de résines courantes (polyesters; polyuréthanes; résines époxy, silicones, etc) et des groupements ammonium quaternaire qui leur confèrent des propriétés biocides efficaces et durables, sans relargage de composés toxiques.

Les polysiloxanes ont des propriétés remarquables que ne possèdent ni les résines vinyliques chlorées, ni le polybutadiène, en autres une excellente résistance à l'oxydation, aux UV et à l'ozone, ce qui est particulièrement avantageux lorsque les résines sont destinées à la réalisation de peintures extérieures. Une autre propriété avantageuse des polysiloxanes est leur tension interfaciale très faible (inférieure à celle de tous les autres polymères dans lesquels ils sont destinés à être incorporés) : par conséquent, les polysiloxanes tendent à se concentrer à la surface du matériau, augmentant ainsi la concentration superficielle des groupements biocides (or il est bien connu que, dans le cas des sels d'ammonium quaternaire, l'action létale résulte d'un simple contact avec la membrane cellulaire des microorganismes).

L'invention concerne à cet effet un procédé de greffage d'agents actifs à action biocide et notamment bactéricide du type constitué d'un groupement ammonium quaternaire sur une résine synthétique de base, le procédé étant caractérisé en ce que l'on prépare un copolymère constitué d'un polyalkylsiloxane comportant d'une part des premiers groupements ramifiés se terminant par une fonction ammonium quaternaire et d'autre part des seconds groupements ramifiés comportant une fonction apte à permettre par polyaddition ou polycondensation le greffage dudit copolymère sur ladite résine de base.

Les seconds groupements ramifiés constituant les facteurs de greffage se terminent de préférence par un radical hydroxyle permettant le greffage par polycondensation sur la résine de base.

Le copolymère comportant les fonctions biocides sur lesdits premiers groupements correspond à la formulation ci-après:



Dans laquelle R est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

R' est un alkyle à nombre de C inférieur à 6.

R'' est un alkyle à nombre de C compris en 6 et 18.

Y est un halogène.

n est égal ou supérieur à 2.

N1, N2, N3 représentent les pourcentages de chacun des groupements et N1 est de préférence compris entre 1.0 et 90%, N2 est compris entre 1 et 25%, N3 est compris entre 3 et 50%.

Dans ladite formulé les pourcentages des composants sont plus avantageusement les suivants:

N1 est compris entre 40 et 80%

N2 est compris entre 5 et 15%

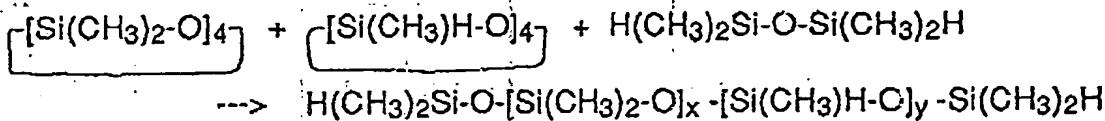
N3 est compris entre 5 et 25%.

La phase d'introduction desdits premiers groupements et desdits seconds groupements fonctionnels est conduite simultanément, le copolymère constitué de poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrosiloxane) recevant l'addition par hydrosilylation d'allyloxytriméthysilane en vue de l'introduction d'une fonction amine tertiaire apte à permettre la mise en place de la fonction ammonium quaternaire ultérieure et on ajusté le pourcentage des premiers branchements ramifiés devant fournir une fonction ammonium quaternaire ramifiée et les seconds branchements devant fournir une fonction alcool ramifié, à partir du pourcentage d'introduction des réactifs correspondants.

La synthèse est réalisée en plusieurs étapes dont la description est donnée ci-dessous.

### 1) Synthèse de copolymères poly(diméthylsilloxane-co-méthylhydrosiloxane).

Ce copolymère est obtenu par polymérisation cationique de l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane ( $D_4$ ) et du tétraméthylcyclotétrasiloxane ( $D_4H$ ) en présence d'un agent de terminaison des chaînes qui peut être soit l'hexaméthyldisiloxane ( $M_2$ ), soit le tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane ( $M'2$ ). Le rapport des concentrations de  $M_2$  (ou  $M'2$ ) et des monomères  $D_4$  et  $D_4H$  permet de contrôler les masses molaires des copolymères.



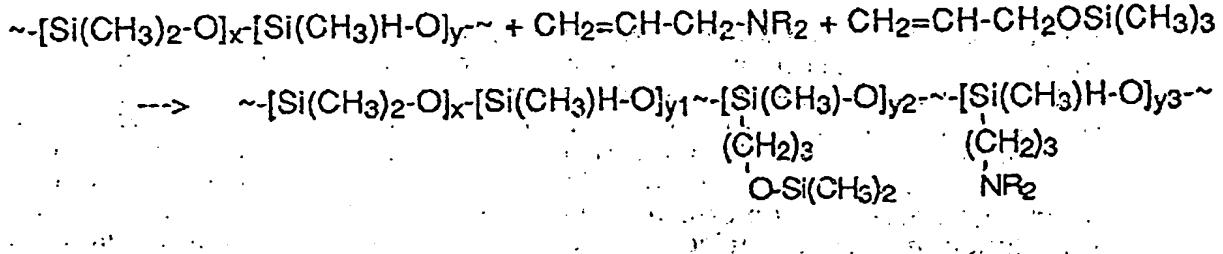
En outre, selon le rapport des concentrations des deux monomères D<sub>4</sub> et D<sub>4</sub>H, on peut contrôler le taux de groupements silanes dans le copolymère PD<sub>4</sub>D<sub>4</sub>H.

La réaction, catalysée par de l'acide chlorhydrique déposé sur une argile (Tonsil), s'effectue en masse à 70°C pendant 4 heures. Le catalyseur est facilement éliminé par filtration.

Au cours de la polymérisation, un équilibre thermodynamique s'établit entre le copolymère et différents petits cycles. Ces derniers qui représentent environ 15 % des monomères initiaux sont éliminés par distillation sous vide à 150°C après réaction.

## 2) Addition par hydrosilylation d'allyloxytriméthylsilane et de dialkylallylamine.

La dialkylallylamine a pour formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$  où R peut être un groupement alkyle linéaire tel que méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle. L'allyloxytriméthylsilane a pour formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  et permet la protection des fonctions alcools au cours de la réaction de greffage sur le copolymère. Le greffage sur le copolymère PD<sub>4</sub>D<sub>4</sub>H des fonctions amines tertiaires qui seront ultérieurement quaternisées et des fonctions alcools protégées par le groupement triméthylsilyle se fait par réaction d'hydrosilylation.



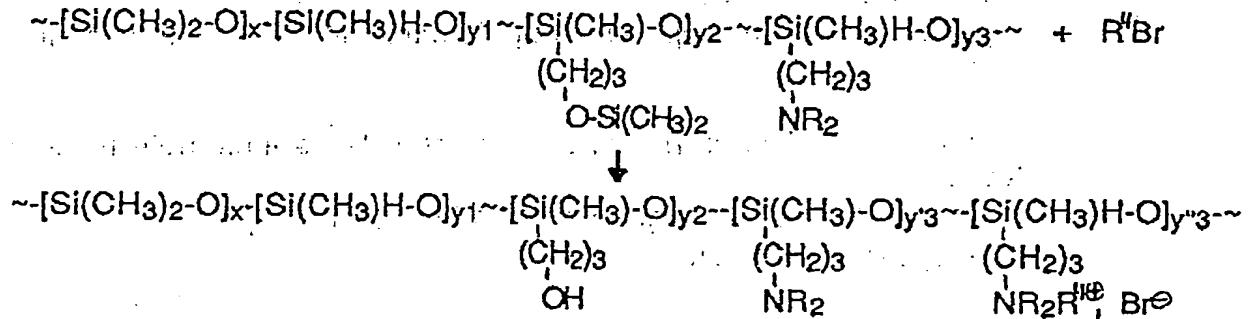
La réaction a lieu dans un solvant du copolymère tel que l'hexane et est catalysée par l'acide hexachloroplatinique. Un chauffage de deux heures n'excédant pas 80°C suffit pour obtenir la fixation des groupements avec un rendement global supérieur à 80 % par rapport aux groupements silanes. Les réactivités des deux composés allyliques vis-à-vis des groupements silanes du copolymère ne sont pas très différentes, ce qui permet de contrôler le taux de greffage de chacun des composés à partir du rapport de leurs concentrations dans le mélange initiale.

Après évaporation du solvant, le polymère est séché sous vide. Il se présente sous l'aspect d'une huile visqueuse légèrement colorée.

### 3. Fixation des fonctions terminales sur les groupements ramifiés.

Une ultime phase aboutit à la quaternisation des fonctions amines tertiaires et la libération des fonctions alcool.

La quaternisation du copolymère PD4D4H porteur de fonctions amines tertiaires est réalisée par un halogénure d'alkyle  $R''X$  où  $R''$  désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire de C6 à C18, telle que n-hexyle, n-octyle, n-dodécyle, n-hexadecyle, X, un halogène, préférentiellement le chlore ou le brome.



$$\text{ou } y'3 + y''3 = y3$$

La réaction entre le polymère aminé et le composé halogéné s'effectue dans l'éthanol au reflux, pendant 4 heures avec un léger excès de R-X par rapport aux fonctions amines tertiaires (10 à 20 %).

Au cours de la réaction de quaternisation, les fonctions alcool sont libérées par éthanolyse ou hydrolyse par un mélange d'alcool majoritaire et d'eau des groupements alkoxytriméthylsilane. La composition en fonctions hydroxyle et ammonium quaternaire est déterminée par RMN  $^1$ H.

Le copolymère est séché sous vide. Il se présente sous la forme d'une huile très visqueuse.

Le copolymère sera raccordé par polycondensation à partir des fonctions alcool sur des résines auxquelles le copolymère greffé apporte les propriétés bactéricides et généralement biocides des groupements actifs ammonium quaternaire.

A titre d'exemple on décrit ci-après la mise en œuvre des copolymères de l'invention incorporés dans une résine à base de polyuréthane notamment pour la réalisation d'un film.

Des films de polyuréthane sont réalisés sur des supports inertes en polytéraphthalate d'éthylène glycol en faisant réagir le copolymère de l'invention avec un polyisocyanate tel que le Tolonate HDB de Rhône-Poulenc qui est un triisocyanate aliphatique.

Pour obtenir un réseau de polyuréthane de bonne qualité, il est recommandé que le rapport NCO/OH soit égal à 1 ou légèrement supérieur à 1. Afin de faciliter l'homogénéisation et l'application, le copolymère est dilué dans du xylène dans un pilulier avant d'ajouter l'agent réticulant sous forte agitation. La composition est ensuite déposée sur le support en couche mince à l'aide d'un tire-film et placée dans un four à 50°C pendant 6 heures.

Les films sont transparents et présentent un bel aspect de surface et une grande souplesse.

L'activité anti-bactérienne de ces échantillons a été déterminée à l'aide de deux tests:

- un test par contact direct (méthode par filtration)
- un test par diffusion

La méthode par filtration: la méthode de détermination de l'activité par contact des films biocides est inspirée du mode opératoire de la norme NF T 72-190 destinée à mesurer le degré d'activité biocide de désinfectants solubles dans l'eau, utilisés pour la décontamination des surfaces.

50 µl d'une suspension bactérienne de concentration connue sont déposés à la surface de l'échantillon à tester (environ 1 cm<sup>2</sup>). Les bactéries sont laissées en contact avec l'échantillon pendant 1 heure à température ambiante et en atmosphère stérile. Après rinçage de l'échantillon, les eaux de lavage sont filtrées à travers une membrane stérile de 0,45 µm qui retient les bactéries. La membrane est déposée sur un milieu gélosé et l'ensemble est mis à incuber pendant 24 heures à la température de 37°C. Les bactéries demeurées viables donnent naissance à des colonies visibles à l'œil nu qui sont facilement dénombrées.

Afin de vérifier que le lavage de l'échantillon a été fait correctement, celui-ci est récupéré aseptiquement et déposé sur une boîte de Pétri contenant de la gélose pour déhongrément. Une quantité suffisante de gélose liquéfiée est coulée pour recouvrir le support de façon homogène. L'incubation se fait à 37°C pendant 24 heures. Un bon lavage se caractérise par l'absence de colonies.

L'activité (ou réduction logarithmique) est définie comme le logarithme décimal du rapport du nombre de bactéries déposées sur l'échantillon ( $N_0$ ) au nombre de bactéries retrouvées viables après contact ( $N$ ).

La méthode par diffusion: cette méthode consiste à déposer un échantillon du polyuréthane à tester à la surface d'un milieu gélosé préalablement ensemencé uniformément par une suspension de bactéries. L'effet biocide par diffusion de molécules actives se manifeste par un halo autour de l'échantillon qui correspond à une zone d'inhibition de la croissance des bactéries. Ce test permet de vérifier que le film ne relargue pas d'agents biocides en particulier des sels d'ammonium quaternaire non greffés.

On a décrit ci-après deux exemples de mise en oeuvre de l'invention.

#### Exemple 1

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation, d'une régulation thermique, d'un réfrigérant et balayé par un courant d'azote, on introduit simultanément 5,48 g (0,0185 mol) d'octaméthylcyclotérasiloxane (D<sub>4</sub>), 4,44 g (0,0185 mol) de tétraméthylcyclotérasiloxane et 0,022 g (1,64. 10<sup>-4</sup> mol) de tétraméthyldisiloxane (M'<sub>2</sub>). Les réactifs ont été au préalable purifiés par distillation et leur degré de pureté a été déterminé par CPG. Elle est supérieure à 99%.

A ce mélange, on ajoute 0,05 g de Tonsil (soit 0,5 % en poids des réactifs) qui catalyse la réaction de polymérisation. Ces proportions correspondent à un copolymère 50/50 de masse molaire théorique de 60 000 g/mol. La température est régulée à 70°C pendant 4 heures. Puis, le mélange réactionnel est filtré sur un bûchner muni d'un filtre recouvert d'une terre sédimentaire neutre afin d'éliminer le Tonsil et les traces éventuelles d'acide. Afin de vérifier la neutralité du mélange, on effectue un test d'alcalinité par indicateur coloré.

L'élimination des oligomères cycliques se fait par distillation sous vide à 150°C. Le produit final est une huile visqueuse incolore.

Le taux de motifs -SiH(CH<sub>3</sub>)-O- calculé par RMN <sup>1</sup>H est de 48 %. La masse molaire expérimentale déterminée par GPC est de 48300 g/mol.

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit simultanément 3,018 g de N,N' diméthylallylamine (0,0355 mol), 4,615 g d'allyloxytriméthylsilane (0,0355 mol), 100 ml d'hexane et 142  $\mu$ l d'une solution d'acide hexachloroplatinique dans l'isopropanol (7,1.10<sup>-5</sup> mol). Le mélange est porté à 75°C pendant 15 minutes, puis on ajoute 10 g du copolymère synthétisé (0,148 mol de motifs totaux) en solution dans 100 ml d'hexane. La réaction est poursuivie pendant 2 heures à reflux du solvant, puis ce dernier est éliminé par évaporation à l'évaporateur rotatif. Le polymère obtenu est séché sous vide. La composition expérimentale déterminée par RMN <sup>1</sup>H est reportée dans le tableau 1.

Tableau 1. Composition molaire (%) du polysiloxane aminé de l'exemple 1.

$\equiv$ Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\equiv$ Si $\sim$ O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\equiv$ Si $\sim$ NR <sub>2</sub>	$\equiv$ SiH(CH <sub>3</sub> )-
52	20,9	24,4	2,7

Les rendements de l'hydrosilylation de CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont respectivement égaux à 87 et 100 %, ce qui donne un rendement global de 94 %.

A une solution de 10 g de copolymère greffé (solt 2,14.10<sup>-2</sup> mol d'amine) dans 100 ml d'éthanol, on ajoute 8,44 g de bromo-1-hexadécane (2,77.10<sup>-2</sup> mol) ce qui correspond à un excès de 13 % environ par rapport aux fonctions amines tertiaires. Le mélange réactionnel est agité pendant 4 heures à 80°C (reflux d'éthanol). Après évaporation du solvant, le polymère est séché sous vide à 100°C. Au cours de la quaternisation, les fonctions alcools sont partiellement libérées par éthanolyse des groupements alkoxytriméthylsilane. La composition du copolymère quaternisé déterminée par RMN <sup>1</sup>H est reportée dans le tableau 2.

Tableau 2. Composition molaire (%) du polysiloxane quaternisé de l'exemple 1.

$\equiv$ Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	$\equiv$ Si $\sim$ OH	$\equiv$ Si $\sim$ NR <sub>3</sub> $^+$	$\equiv$ Si $\sim$ NR <sub>2</sub>	$\equiv$ SiH(CH <sub>3</sub> )-
52	20,9	12,4	12,4	2,7

Le rendement de quaternisation est de 50 %.

Des films de polyuréthane ont été préparés en mélangeant dans un piallier 1 g de polymère en solution dans le xylène (2 ml) soit  $0,9 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{NR}_4^+$  avec 0,321 g de Tolonate HDB. Après homogénéisation sous forte agitation, la solution visqueuse est déposée sur un support et les revêtements sont réalisés à l'aide d'un tire-film. Les échantillons sont placés à l'étuve pendant 6 heures à la température de 50°C. On obtient des films transparents, non collants, correctement réticulés qui ne gonflent pas dans l'eau.

La mesure de l'activité bactéricide a été réalisée à partir d'une souche *Escherichia coli* CNCM 54 127 (ATCC 10536). Les échantillons déposés sur un milieu gélosé préalablement ensemencé ne présentent pas après incubation de halo de diffusion (pas de migration de composés toxiques). L'activité biocide mesurée par contact se caractérise par une réduction logarithmique de 4,4 ( $N_0 = 2,5 \cdot 10^5$  bactéries).

Dans cet exemple, le nombre de moles d'ammonium quaternaire est de  $1 \cdot 10^{-3}$  par gramme de polysiloxane.

### Exemple 2

Le mode opératoire pour préparer un copolymère PD4D4H 75/25 est le même que celui décrit dans l'exemple 1. Seules les proportions changent :

7,77 g (0,026 mol) de D4, 2,1 g ( $8,75 \cdot 10^{-3}$  mol) de D4H et 0,0335 g ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol) de M'2. Catalyseur : 0,0495 g de Tonsil. L'analyse du copolymère par RMN  $^1\text{H}$  indique une proportion en groupements  $-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  de 26 %. La masse molaire déterminée par GPC est égale à 15400 g/mol.

Le greffage de la diméthylallylamine et de l'allyloxytriméthylsilane sur le copolymère PD4D4H se fait selon le même processus que celui décrit dans l'exemple 1. Les proportions des réactifs sont les suivantes :

10 g de copolymère soit 0,142 mol de motifs totaux en solution dans 100 ml d'hexane. 1,569 g de N,N-diméthylallylamine (0,0185 mol), 2,40 g d'allyloxytriméthylsilane (0,0185 mol), 74  $\mu\text{l}$  d'acide hexachloroplatinique ( $7,1 \cdot 10^{-4}$  mol) dans 100 ml d'hexane. La composition du copolymère modifié déterminée par RMN  $^1\text{H}$  est reportée dans le tableau 3.

Tableau 3. Composition molaire (%) du polysiloxane aminé de l'exemple 2.

$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	$\equiv \text{Si} \sim \text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$	$\equiv \text{Si} \sim \text{NR}_2$	$-\text{SiH}(\text{CH}_3)-$
74	11,5	9,9	4,6

Les rendements de l'hydrosilylation de  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  et  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$  sont respectivement égaux à 88,4 % et 76,4 %, ce qui donne un rendement global de 82,3 %.

La quaternisation des fonctions amines tertiaires a été réalisée par le bromo-1 hexadécane, suivant un mode opératoire identique à celui de la réaction de quaternisation décrit dans l'exemple 1. Les proportions sont les suivantes :

10 g de copolymère 75/25 soit  $1,05 \cdot 10^{-2}$  mol d'ammine en solution dans 100 ml d'éthanol; 3,75 g de  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$  soit  $1,23 \cdot 10^{-2}$  mol. Au cours de la quaternisation, les fonctions alcools sont partiellement libérées.

La composition globale du copolymère quaternisé déterminée par RMN  $^1\text{H}$  est reportée dans le tableau 4.

Tableau 4. Composition molaire (%) du polysiloxane quaternisé de l'exemple 2.

$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	$\equiv\text{Si} \sim \text{OH}$	$\equiv\text{Si} \sim \text{NR}_3^+$	$\equiv\text{Si} \sim \text{NR}_2$	$-\text{SiH}(\text{CH}_3)-$
74	11,5	3,9	4,6	4,6

Le rendement de la quaternisation est de 39 %.

Le mode opératoire pour préparer les films de polyuréthane est identique à celui décrit dans l'exemple 1. Les proportions sont les suivantes :

1 g de polymère ( $5,4 \cdot 10^{-4}$  mol de  $\text{NR}_4^+$ ) en solution dans 2 ml de xylène est mélangé avec 0,226 g de Tolonate HDB.

Les films présentent un aspect non collant et ne gonflent pas dans l'eau.

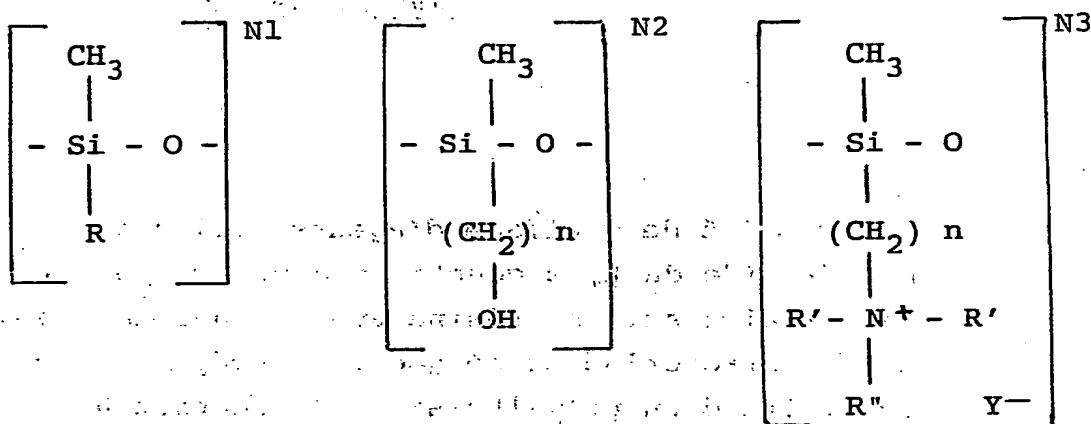
Le test par diffusion montre une absence totale de halo autour des échantillons, ce qui indique l'absence de migration de substances toxiques. L'activité biocide mesurée par un test d'activité par contact se caractérise par une réduction logarithmique de l'ordre de 4,1 ( $\text{N}_0 = 2,5 \cdot 10^5$  bactéries).

Dans cet exemple, le nombre de moles d'ammonium quaternaire est de  $4 \cdot 10^{-4}$  par gramme de polysiloxane.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de greffage d'agents actifs à action biocide et bactéricide du type constitué d'un groupement ammonium quaternaire sur une résine synthétique de base, le procédé étant caractérisé en ce que l'on prépare un copolymère constitué d'un polyalkylsiloxane comportant d'une part des premiers groupements ramifiés se terminant par une fonction ammonium quaternaire et d'autre part des seconds groupements ramifiés comportant une fonction apte à permettre par polyaddition ou polycondensation le greffage du dit copolymère sur ladite résine de base.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 ci-dessus, caractérisé en ce que les seconds groupements ramifiés constituant les facteurs de greffage se terminent par un radical hydroxyle permettant le greffage par polycondensation sur la résine de base.
- 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 ci-dessus, caractérisé en ce que le polyalkylsiloxane est constitué d'un copolymère de dimethylsiloxane et de methylhydro-siloxane
- 4 - Procédé de greffage selon l'une des revendications 1 à 3 ci-dessus, caractérisé en ce que le copolymère comportant les fonctions bactéricides sur les dits premiers groupements

correspond à la formulation ci-après :



dans laquelle  $R$  est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

$R'$  est un alkyle à nombre de C inférieur à 6.

$R''$  est un alkyle à nombre de C compris entre 6 et 18.

$Y$  est un halogène.

$n$  est égal ou supérieur à 2.

$N^1$ ,  $N^2$ ,  $N^3$  représentent les pourcentages de chacun des groupements et  $N^1$  est de préférence compris entre 10 et 90%,  $N^2$  est compris entre 1 et 25%,  $N^3$  est compris entre 3 et 50%.

5 - Procédé de greffage selon la revendication 4 ci-dessus, caractérisé en ce que dans ladite formule les pourcentages des composants sont les suivants :

$N^1$  est compris entre 40 et 80 %

$N^2$  est compris entre 5 et 15 %

$N^3$  est compris entre 5 et 25 %.

6 - Procédé de préparation de copolymère à fonction active bactéricide, caractérisé en ce qu'il comporte une phase initiale de préparation d'une chaîne de copolymère de polyalkylsiloxane

et notamment de diméthylsiloxane par polymérisation cationique de octaméthylcyclotérasiloxane et de tétraméthylcyclotérasiloxane en présence d'un agent de terminaison des chaînes choisi dans la famille comportant l'hexaméthyldisiloxane ou le tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane.

7. - Procédé selon la revendication 6 ci-dessus, caractérisé en ce que on ajuste le degré de polymérisation et par conséquent la masse molaire du copolymère ainsi préparé par le rapport des concentrations réciproques des dits siloxanes cycliques et de l'agent de terminaison des chaînes.

8. - Procédé de préparation selon l'une des revendications 6 ou 7 ci-dessus, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est catalysée par l'acide chlorhydrique sur argile, l'élimination des siloxanes cycliques non réagis étant obtenue par distillation sous vide à une température voisine de 150° C.

9. - Procédé de préparation selon l'une des revendications 6, 7 ou 8 ci-dessus, caractérisé en ce que la phase de ramification des dits premiers groupements et des dits seconds groupements fonctionnels est conduite simultanément, le copolymère constitué de poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrosiloxane) recevant l'addition par hydrosilylation d'allyloxytriméthylsilane en vue de l'introduction future de la fonction alcool ramifié et de dialkylallylamine en vue de l'introduction d'une fonction amine tertiaire apte à permettre la mise en place de la fonction ammonium quaternaire ultérieure.

10. - Procédé selon la revendication 9 ci-dessus, caractérisé en ce que on ajuste le pourcentage des premiers

branchements ramifiés devant fournir une fonction ammonium quaternaire ramifiée et les seconds branchements devant fournir une fonction alcool ramifié, à partir du pourcentage d'introduction des réactifs correspondants.

11 - Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 ci-dessus,

caractérisé en ce que le premier branchement constituant le groupement ramifié devant fournir la fonction ammonium quaternaire et comportant une amine tertiaire terminale est soumis à une quaternisation des fonctions amines tertiaires par réaction avec un halogénure d'alkyle à nombre de C compris entre 6 et 18.

12 - Procédé selon la revendication 11 ci-dessus,

caractérisé en ce que la réaction entre le polymère aminé et le composé halogéné s'effectue dans l'éthanol au reflux avec un léger excès d'halogénure par rapport aux fonctions amines tertiaires, la réaction libérant par éthanolyse les fonctions alcools sur les seconds groupements ramifiés constitués allyloxytriméthylsilane.

13 - Variante de réalisation du procédé selon la revendication 12,

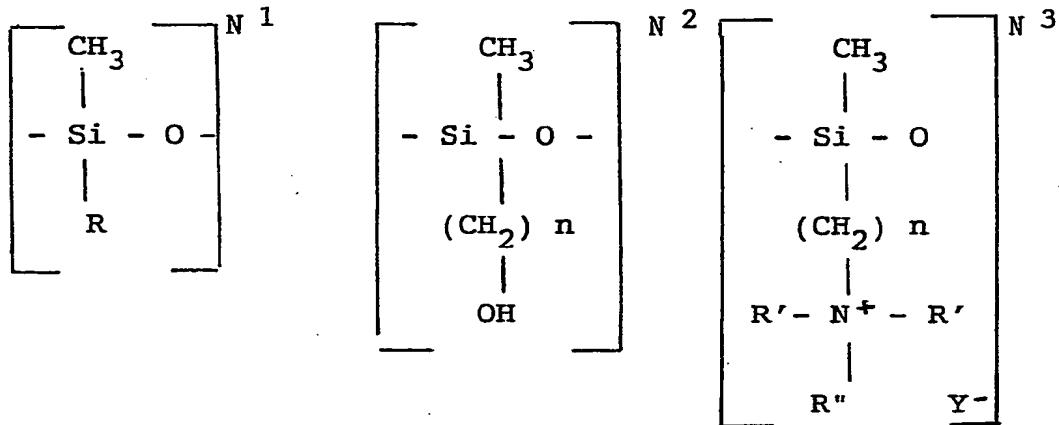
caractérisé en ce que l'éthanol comporte une proportion minoritaire d'eau permettant une libération des fonctions alcool sur les seconds groupements ramifiés, par hydrolyse.

14 - Procédé de préparation de résine à base de polyuréthane par addition des copolymères à fonction ammonium quaternaire ramifié selon l'une des revendications 1 à 13 ci-dessus,

caractérisé en ce que on fait réagir le dit copolymère avec un polyisocianate, le copolymère selon l'invention étant dilué dans du xylène avant addition de l'agent réticulant.

15 - A titre de produit industriel nouveau copolymère propre à apporter par greffage sur une résine de base des agents actifs à action bactéricide et du type comportant des groupements ammonium quaternaire, caractérisé en ce que le copolymère est constitué de polyalkylsiloxyne comportant d'une part des premiers groupements ramifiés se terminant par une fonction ammonium quaternaire et d'autre part des seconds groupements ramifiés comportant une fonction, notamment alcool, apte à permettre par polyaddition ou polycondensation le greffage du dit copolymère sur ladite résine de base.

16 - Copolymère selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il correspond à la formule ci-après :



dans laquelle R est un radical méthyle ou un atome d'hydrogène.

R' est un alkyle à nombre de C inférieur à 6.

R'' est un alkyle à nombre de C compris entre 6 et 18.

Y est un halogène.

n est égal ou supérieur à 2.

N<sup>1</sup>, N<sup>2</sup>, N<sup>3</sup> représentent les pourcentages de chacun des groupements et N<sup>1</sup> est de préférence compris entre 10 et 90%, N<sup>2</sup> est compris entre 1 et 25%, N<sup>3</sup> est compris entre 3 et 50%.

17 - Résine formée d'un polymère ou copolymère synthétique, notamment polyesther ou polyuréthane, caractérisé en ce qu'elle comporte un copolymère rapporté par greffage et conforme à la revendication 16 précédente ci-dessus.

